WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/10272

G01N 27/02

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

PT, SE).

12. März 1998 (12.03.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE97/01714

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. August 1997 (12.08.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 35 977.5

DE 5. September 1996 (05.09.96)

Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE,

CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02 20, D-70442 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SEIPLER, Dieter [DE/DE]; Paul-Hindemith-Strasse 1, D-72766 Reutlingen (DE). SCHUMANN, Bernd [DE/DE]; Daimlerstrasse 23, D-71277 Rutesheim (DE).

(54) Title: MONITORING SENSOR FOR NOx CATALYTIC CONVERTER

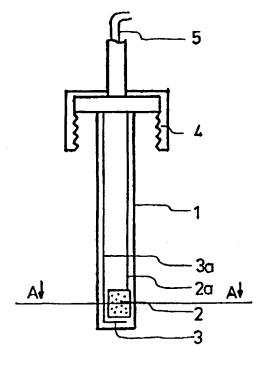
(54) Bezeichnung: SENSOR ZUR ÜBERWACHUNG EINES NOx-KATALYSATORS

(57) Abstract

Disclosed is a monitoring sensor for a NOx catalytic converter presenting storage material for the adsorption of Nox, wherein the storage material forms the sensitive element in the sensor. The degree of storage material load is measured and a quasi-linear regulation of NOx storage is possible. While the degree of storage material load is monitored precisely, storage capacity can be used more efficiently and the dimensions of the catalytic converter can be designed more cheaply. The enrichment conversion phase can be predicted with greater precision and thereby accommodated into the operating cycle with greater convenience. The monitoring sensor for a NOx catalytic converter is particularly suited for mounting in the exhaust system of an internal combustion engine with direct petrol fuel injection or a diesel motor.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Sensor vorgeschlagen zur Überwachung eines NOx- Katalysators, der ein Speichermaterial zur Adsorption von NOx aufweist, wobei das Speichermaterial das sensitive Element des Sensors bildet. Dadurch kann der aktuelle Beladungsgrad des Speichermaterials gemessen und eine quasi-lineare Regelung für die Speicherung von NOx ermöglicht werden. Indem der Beladungsgrad des Speichermaterials genau überwacht wird, kann die Speicherkapazität besser ausgenutzt und der Katalysator kostengünstiger dimensioniert werden. Konversionsphase der Anfettung kann präziser vorhergesagt und damit im Fahrzyklus günstiger untergebracht werden. Der Sensor zur Überwachung eines NOx-Katalysators eignet sich besonders für den Einbau in den Abgasweg eines Verbrennungsmotors mit Benzin-Direkteinspritzung oder eines Dieselmotors.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL.	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Amenica	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowskei
	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SIN	Senegal
AT					•	SZ	Swaniland
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland		
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tichad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republi≰ Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadechikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	1B	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israci	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KB	Kenia	NL.	Niederlande	VN	Victnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ΥU	Jugoslawien
CI CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Pöderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dânemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Sensor zur Überwachung eines NOx-Katalysators

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem NOx-Katalysator nach der Gattung des Hauptanspruches. Der konventionelle Drei- Wege- Katalysator zur Abgasreinigung von Verbrennungsmotoren entfernt in sehr effizienter Weise die Abgaskomponenten HC, CO und NOx, allerdings nur unter der während der im Fahrzyklus überwiegenden Voraussetzung, daß die Abgaszusammensetzung nahe beim stöchiometrischen Luft/Kraftstoff - Wert liegt. Für oxidierende Abgase, wie z. B. von Mager - und Dieselmotoren hat sich der NOx-Adsorptions/Reduktions- Katalysator durchgesetzt, der nach dem folgendem Prinzip arbeitet: während der im Fahrzyklus überwiegenden Phase mageren Abgasausstoßes wird NOx im Adsorbermaterial gespeichert, um dann in einem Fettimpuls desorbiert und reduziert zu werden. Ein derartiger NOx- Katalysator ist z.B. in der EP-A-0 560 991 beschrieben. Darin werden als Adsorberstoffe Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Seltenerdmetalle sowie Edelmetalle genannt, die auf einem Trägerstoff wie z.B. Aluminiumoxid

aufgebracht sind. Als voraussichtlicher
Reaktionsmechanismus wird in der Magerphase die
Adsorption von Sauerstoff in Form von O2
genannt, der mit dem NOx aus dem Abgas zu NO2
reagiert. Ein Teil des gebildeten NO2 wird weiter
oxidiert und diffundiert in den Adsorberstoff in
Form von Nitrationen. Bei einer Fettverschiebung
der Abgaszusammensetzung findet die obengenannte
Reaktionsfolge in umgekehrter Richtung statt,
d.h. NOx wird mit den reduzierenden Komponenten
HC und CO des fetteren Abgases zu freiem
Stickstoff reduziert. Der Katalysator arbeitet
überwiegend in der Magerphase, das zeitliche
Verhältnis von Magerphase zu Fettimpuls beträgt
etwa 50:1.

Ein wesentliches Problem ist es, zu erkennen, wann die Speicherkapazität des Adsorberstoffes erschöpft ist und der Fettimpuls gesetzt werden muß. Dazu wird gemäß der EP-A-0 560 991 die kumulative Fahrzeuggeschwindigkeit gemessen und daraus der Beladungsgrad des Adsorberstoffes geschätzt. Die genaue Kenntnis des Beladungsgrades ist nach dieser Methode nicht möglich.

Vorteile der Erfindung

Der erfindungsgemäße Sensor mit den Merkmalen des Hauptanspruches hat demgegenüber den Vorteil, daß der aktuelle Beladungsgrad des Speichermaterials des Katalysators gemessen und eine quasi- lineare Regelung für die Speicherung von NOx ermöglicht wird.

Dadurch, daß der Beladungsgrad des
Speichermaterials genau überwacht wird, kann die
Speicherkapazität besser ausgenutzt und der
Katalysator kostengünstiger dimensioniert werden.
Die Konversionsphase der Anfettung kann präziser
vorhergesagt und damit im Fahrzyklus günstiger
untergebracht werden.

Indem das Speichermaterial des Katalysators zugleich als Basiselement für den Sensor zur Beladungsmessung fungiert, wird eine raum- und kostensparende Lösung gegenüber einer Nachkatalysatorsonde erreicht.

Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des im Hauptanspruch angegebenen Sensors möglich.

In günstiger Weise wird der Sensor so aufgebaut, daß er auf eine elektrische oder elektromagnetische Eigenschaft des Speichermaterials anspricht, die sich mit der adsorbierten NOx- Menge ändert. Besonders einfach kann der Sensor als Kondensator ausgebildet sein, dessen Kapazität sich mit der Dielektrizitätskonstante ändert, die ihrerseits vom NOx- Beladungsgrad des Speichermaterials abhängt.

In vorteilhafter Weise kann der Sensor auch als Resonator, Hohlraumresonator oder gefüllter Wellenleiter ausgebildet sein; dadurch sind, anders als bei einem planaren Kondensator, voluminösere Strukturen möglich, die eine größere NOx- Menge aufnehmen können. Zudem ist der Einfluß des Speichermaterials auf die zu messende elektrische bzw. elektromagnetische Größe verstärkt, da bei höherer Frequenz gemessen werden kann.

Ein Kondensator ist vorzugsweise für niedrigere Frequenzen geeignet; wenn die Plattenausmaße in die Größenordnung der Wellenlänge der elektromagnetischen Wellen kommen, können die Signale nicht mehr einfach interpretiert werden.

Zeichnung

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung vereinfacht dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen Figur 1 eine vereinfachte Darstellung eines erfindungsgemäßen Sensors und Figur 2 einen Querschnitt durch den Elektrodenbereich.

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

In der Figur 1 und 2 ist als Ausführungsbeispiel ein Sensor dargestellt in Form einer planaren Sonde, ähnlich der für die Messung des Luft/Kraftstoffverhältnisses bekannten Lambdasonde. Die Sonde ist in einen nicht dargestellten NOx- Speicherkatalysator eingebaut.

Auf einem planaren Keramikträger 1 aus vorzugsweise Aluminiumoxid sind in übereinanderliegenden Schichten ein Heizer 6 mit Abdeckung 7, eine Bodenelektrode 2 mit Zuleitung 2a, eine Schicht 8, die das Speichermaterial des NOx- Katalysators enthält sowie eine Deckelektrode 3 mit Zuleitung 3a aufgebracht. Es ist jedoch auch möglich, einen Sensor ohne Heizer einzusetzen.

Für die Elektroden werden übliche Elektrodenstoffe, z.B. Platin oder Platinmetalle verwendet. Die Deckelektrode besteht aus porösen Körnern, die leitfähig miteinander verbunden sind und den Zugang des Abgases zum Speichermaterial 8 ermöglichen.

Als Speichermaterial werden übliche NOx-Speicherstoffe eingesetzt, wie beispielsweise auf einem Träger aufgebrachte Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Seltenerdmetalle und/oder Edelmetalle.

Die Sensor kann eine poröse Abdeckung 9 als mechanische Schutzschicht und/oder als katalytische Schicht tragen.

Über ein Zuleitungskabel 5 werden die elektrischen Anschlüsse für Elektroden und Heizer geführt. Mit der Überwurfmutter 4 wird die Sonde im nicht dargestellten NOx- Katalysator befestigt.

Als Sensorprinzip wird die Änderung einer elektrischen oder elektromagnetischen Eigenschaft des Katalysator- Speichermaterials eingesetzt. Wird der erfindungsgemäße Sensor in einen NOxhaltigen Gasstrom, z.B. in den Abgasstrom eines Mager- oder Dieselmotors gebracht, so wird das Speichermaterial des Katalysators zunehmend mit NOx beladen.

Gleichzeitig ändert sich mit zunehmendem Gehalt an polaren NOx-Molekülen beispielsweise die Dielektrizitätskonstante des Speichermaterials und somit die Kapazität eines Kondensators, dessen Dielektrikum das Speichermaterial ist. Auf diese Weise kann der aktuelle Beladungsgrad des Speichermaterials gemessen werden. Ist die Speicherkapazität des Katalysators erschöpft, wird über eine geeignete Vorrichtung ein Fettimpuls erzeugt und damit die NOx- Desorption in bekannter Weise bewirkt.

Der erfindungsgemäße Sensor kann über einen Heizer 6 in einen geeigneten Temperaturbereich gebracht werden, wo keine Anlagerung von Wasser oder von anderen Komponenten erfolgt, so daß die Querempfindlichkeit verbessert wird.

Durch geeignete Wahl einer Abdeckschicht lassen sich eventuell notwendige Vorreaktionen katalysieren und ein mechanischer Schutz sicherstellen.

Erfindungsgemäß können jedoch auch andere Eigenschaften des Katalysator- Speichermaterials, die sich mit der adsorbierten NOx- Menge ändern, als Grundlage für den Sensor dienen, beispielsweise dielektrische Verluste,
Permeabilität, magnetische Verluste oder
Widerstandsbelag. Diese Parameter können
besonders gut in einem Resonator,
Hohlraumresonator oder einem gefüllten
Wellenleiter gemessen werden. Dabei kann der
Katalysator selbst vollständig oder teilweise
oder als separater und in mit dem OriginalKatalysator identischer oder modifizierter Form
in eine der obengenannten Sensorstrukturen
eingesetzt werden. Die genannten Sensoren
basieren auf einem gemeinsamen Prinzip, der
Schwächung eines elektromagnetischen Feldes durch
Beschlagen des Speichermaterials mit den polaren
NOX- Molekülen.

Auch kann durch Messung der Adsorption elektromagnetischer Strahlung durch die Moleküle des adsorbierten Gases, besonders der Verbindungen dieses Gases mit dem Speichermaterial, der Beladungszustand nachgewiesen werden.

Ansprüche

- 1. Sensor zur Überwachung eines NOx-Katalysators, der ein Speichermaterial (8) zur Adsorption von NOx aufweist, wobei das Speichermaterial (8) das sensitive Element des Sensors bildet.
- 2. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor auf eine elektrische oder elektromagnetische Eigenschaft des Speichermaterials anspricht, die sich mit der adsorbierten NOx- Menge ändert.
- 3. Sensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrische Eigenschaft die Dielektrizitätskonstante ist.
- 4. Sensor nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor als Kondensator ausgebildet ist.
- 5. Sensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die elektromagnetische Eigenschaft die dielektrischen Verluste, die Permeabilität oder die magnetischen Verluste sind.

- 6. Sensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor als Resonator, Hohlraumresonator oder als gefüllter Wellenleiter ausgebildet ist.
- 7. Sensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die elektromagnetische Eigenschaft die Absorption der elektromagnetischen Strahlung ist.
- 8. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor in den Katalysator integriert ist.
- 9. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das sensitive Element Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Seltenerdmetalle und/oder Edelmetalle enthält.

FIG. 1

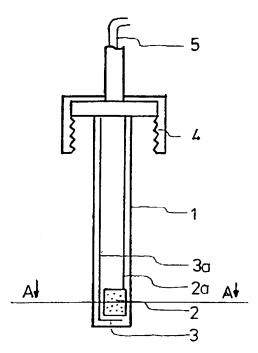
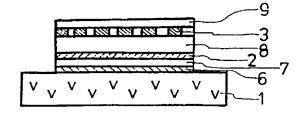


FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: 181 Application No PCT/DE 97/01714

A CLASS	SEICATION OF CUR ISCT MATTER	·	
IPC 6	HFICATION OF SUBJECT MATTER G01N27/02		
According	to International Patent Classification (IPC) or to both national classi	fication and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classific GOIN		
	tion searched other than minimum documentation to the extent tha		
Elections	tata base consulted during the international search (name of data i	base and. Where practical, search terms used	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the r	elevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 546 004 A (SCHMELZ) 13 Augusee abstract see column 1, line 14 - line 29 see column 6, line 9 - line 20;		1,2,8
x	US 5 369 956 A (DAUDEL ET AL.) (1994 see abstract see column 2, line 50 - column 3 see figure 1		1,2,8
Α	EP 0 560 991 A (TOYOTA) 22 Septe cited in the application see abstract; figure 1	ember 1993	1
Furth	er documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in	n annex.
' Special cat	egones of cited documents ;	"T" later document published after the inter	national filing date
	nt delining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with a cited to understand the principle or the	the application but
"E" earlier d	ocument but published on or after the international	"X" document of particular relevance; the cl	·
filing da	nt which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the doc	be considered to
catation	s cited to establish the publicationdate of another or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the ci cannot be considered to involve an inv	aimed invention
"O" docume other m	nt referring to an oral disclosure, use, exhibition or neans	document is combined with one or more ments, such combination being obvious	re other such docu-
"P" docume later th	nt published prior to the international filing date but an the priority date claimed	in the art. "&" document member of the same patent f	
Date of the s	ctual completion of theinternational search	Date of mailing of the international sear	
24	November 1997	04/12/1997	
Name and m	ailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Riswrik	Authonzed officer	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Kempf, G	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

PCT/DE 97/01714

Patent document cited in search report	Publication date	Palent family member(s)	Publication date
US .5546004 A	13-08-96	EP 0652435 A	10-05-95
US 5369956 A	06-12-94	DE 4217552 C	19-08-93
		FR 2691645 A	03-12-93
		GB 2267365 A,B	01-12-93
		IT 1261461 B	23-05-96
EP 560991 A	22-09-93	AU 650794 B	30-06-94
		DE 69221287 D	04-09-97
		KR 9602348 B	16-02-96
		US 5473887 A	12-12-95
		AU 2685092 A	03-05-93
		CA 2097609 A	03-04-93
		WO 9307363 A	15-04-93
		JP 2600492 B	16-04-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inti onales Aktenzeichen
PCT/DE 97/01714

A KLAS	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 6	G01N27/02		
Nach der I	Imernationalen Patentidassfikation (IPK) oder nach der nationalen k	Classifikation und der IPK	
i .	ERCHIERTE GEBIETE		
Recherchie	erter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssyn	nbole)	
IPK 6	GO1N		
Recherche	erte aber nicht zum Mindestprufstoffgehörende Veröffentlichungen.	sowert diese unter die recherchierten Gebiel	le fallen
Während d	ler internationalen Recherche konsultierte elektronische Dalenbank	(Name der Datenbank und evtl. verwendste	Suchbegriffe)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Anga	abe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 546 004 A (SCHMELZ) 13.Augu siehe Zusammenfassung		1,2,8
	siehe Spalte 1, Zeile 14 - Zeile siehe Spalte 6, Zeile 9 - Zeile Abbildung 1	29 20;	
X	US 5 369 956 A (DAUDEL ET AL.) 6 1994	.Dezember	1,2,8
	siehe Zusammenfassung siehe Spalte 2, Zeile 50 - Spalt 20 siehe Abbildung 1	e 3, Zeile	
A	EP 0 560 991 A (TOYOTA) 22.Septe in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Abbildung		1
			
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veröffen	Kategonen von angegebenen Veröffentlichungen : ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, cht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Priontätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu	l worden ist und mit der r zum Verständnis des der
Anmek	Ookument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Jedatum veroffentlicht worden ist	Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theone angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu	oder der ihr zugrundeliegenden
	flichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifeihaft er~ pr. zu lässen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer n im Recherchenbencht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	Karin ahem aufgrund dieser veromentik	chung nicht als neu oder auf
O" Veröften eine Be "P" Veröften	um) vittichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, nutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht tilichung, die vor dem internationalen Ammeldedatum, aber nach	werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategone in diese Verbindung für einen Fechmann	einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist
gem pa	anspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist ibschlusses der internationalen Recherche	"8" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Absendedatum des internationalen Re-	
	November 1997	04/12/1997	
Name und Po	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Bevoltmächtigter Bedlensteter	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nt. Fax: (+31-70) 340-3016	Kempf, G	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehoren

PCT/DE 97/01714

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5546004 A	13-08-96	EP 0652435 A	10-05-95
US 5369956 A	06-12-94	DE 4217552 C FR 2691645 A GB 2267365 A,B IT 1261461 B	19-08-93 03-12-93 01-12-93 23-05-96
EP 560991 A	22-09-93	AU 650794 B DE 69221287 D KR 9602348 B US 5473887 A AU 2685092 A CA 2097609 A WO 9307363 A JP 2600492 B	30-06-94 04-09-97 16-02-96 12-12-95 03-05-93 03-04-93 15-04-93 16-04-97